

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-329865

(43)Date of publication of application : 18.11.1992

(51)Int.Cl.

C23C 14/08

C23C 14/22

C30B 28/14

(21)Application number : 03-126836

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 30.04.1991

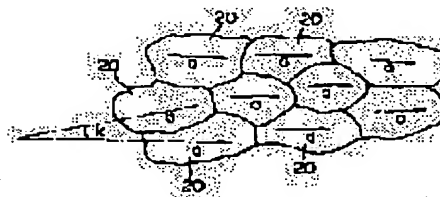
(72)Inventor : IIJIMA YASUHIRO
TANABE NOBUO

(54) POLYCRYSTALLINE THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the intrasurface orientability of the constituent grains of a polycrystalline thin film by depositing particles on the film forming surface of a substrate, bonding and integrating many grains, and regulating the inclination of grain boundaries to $\leq 30^\circ$.

CONSTITUTION: Many grains (stabilized zirconia grains) 20 are bonded and integrated through grain boundaries on the film forming surface of a substrate A to form a cubic polycrystalline thin film B. The c-axes of the grains 20 as crystallographic axes are made perpendicular to the film forming surface of the substrate A and the a-axes and b-axes are mutually subjected to intrasurface orientation, respectively. The angle K between the a-axes (or b-axes) is regulated to $\leq 30^\circ$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2614948号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 5 月 28 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1997) 2 月 27 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	F
14/22			14/22	B
C 3 0 B 28/14			C 3 0 B 28/14	

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 126836

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 4 月 30 日

(65) 公開番号 特開平 4 - 329865

(43) 公開日 平成 4 年 (1992) 11 月 18 日

(73) 特許権者 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 飯島 康裕

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 藤倉

電線株式会社内

(72) 発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 藤倉

電線株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外 2 名)

審査官 三宅 正之

(56) 参考文献 特開 平 2 - 54757 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 多結晶薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多結晶体からなる金属基材上に形成された多数の結晶粒が結晶粒界を介して結合されてなる安定化ジルコニアの多結晶薄膜であって、基材の成膜面と平行な面に沿う各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が、30 度以下に形成されてなることを特徴とする多結晶薄膜。

【請求項 2】 請求項 1 記載の金属基材がテープ状であって、結晶粒が MgO または Y₂O₃ で安定化された安定化ジルコニアの結晶粒であることを特徴とする多結晶薄膜。

【請求項 3】 θ -2 θ 法による X 線回折により安定化ジルコニアの (200) ピークあるいは (400) ピークが得られ、多結晶薄膜表面に対する X 線の入射角度が θ とされ、入射 X 線を含む鉛直面において、入射 X 線に

対して 2 θ の角度の位置に X 線カウンタが配置され、入射 X 線を含む鉛直面の基準位置からの水平角度を ϕ とした場合に、水平角度 ϕ の回転により得られる回折強さの測定結果において、 ϕ の値が 90 度おきに ϕ の角度で 30 度の範囲内で安定化ジルコニアの (311) ピークが検出されることを特徴とする請求項 2 記載の多結晶薄膜。

【請求項 4】 多結晶体からなる金属基材の表面に、金属基材表面の斜め方向から希ガスのイオンあるいは希ガスのイオンと酸素イオンの混合イオンを照射しながら安定化ジルコニアの構成粒子をスパッタリングにより堆積させることにより生成されたことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多結晶薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は結晶方位の整った多結晶薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年になって発見された酸化物超電導体は、液体窒素温度を超える臨界温度を示す優れた超電導体であるが、現在、この種の酸化物超電導体を実用的な超電導体として使用するためには、種々の解決すべき問題点が存在している。その問題点の1つが、酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題である。

【0003】前記酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題は、酸化物超電導体の結晶自体に電気的な異方性が存在することが大きな原因となっており、特に酸化物超電導体はその結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を流し易いが、c軸方向には電気を流しにくいことが知られている。このような観点から酸化物超電導体を基材上に形成してこれを超電導体として使用するためには、基材上に結晶配向性の良好な状態の酸化物超電導体を形成し、しかも、電気を流そうとする方向に酸化物超電導体の結晶のa軸あるいはb軸を配向させ、その他の方向に酸化物超電導体のc軸を配向させる必要がある。

【0004】そこで従来、基板や金属テープなどの基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成するために種々の手段が試みられてきた。その1つの方法として、酸化物超電導体と結晶構造の類似したMgOあるいはSrTiO₃などの単結晶基材を用い、これらの単結晶基材上にスパッタリングなどの成膜法により酸化物超電導層を形成する方法が実施されている。

【0005】前記MgOやSrTiO₃の単結晶基材を用いてスパッタリングなどの成膜法を行えば、酸化物超電導層の結晶が単結晶基材の結晶を基に結晶成長するために、その結晶配向性を良好にすることが可能であり、これらの単結晶基材上に形成された酸化物超電導層は、数十万～数百万A/cm²程度の十分に高い臨界電流密度を発揮することが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、酸化物超電導体を導体として使用するためには、テープ状などの長尺の基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する必要がある。ところが、金属テープなどの基材上に酸化物超電導層を直接形成すると、金属テープ自体が多結晶体でその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、結晶配向性の良好な酸化物超電導層は到底形成できないものである。しかも、酸化物超電導層を形成する際に行なう熱処理によって金属テープと酸化物超電導層との間で拡散反応が生じて酸化物超電導層の結晶構造が崩れ、超電導特性が劣化する問題がある。

【0007】そこで従来、金属テープなどの基材上に、スパッタ装置を用いてMgOやSrTiO₃などの中間層を被覆し、この中間層上に酸化物超電導層を形成することが行なわれている。ところがこの種の中間層上にス

パッタ装置により形成した酸化物超電導層は、単結晶基材上に形成された酸化物超電導層よりもかなり低い臨界電流密度（例えば数千～一万A/cm²程度）しか示さないという問題があった。これは、以下に説明する理由によるものと考えられる。

【0008】図16は、金属テープなどの基材1上にスパッタ装置により中間層2を形成し、この中間層2上にスパッタ装置により酸化物超電導層3を形成した酸化物超電導体の断面構造を示すものである。ここで図16に示す構造において、酸化物超電導層3は多結晶状態であり、多数の結晶粒4が無秩序に結合した状態となっている。これらの結晶粒4の1つ1つを個々に見ると各結晶粒4の結晶のc軸は基材表面に対して垂直に配向しているものの、a軸とb軸は無秩序な方向を向いていると考えられる。

【0009】このように酸化物超電導層の結晶粒毎にa軸とb軸の向きが無秩序になると、結晶配向性の乱れた結晶粒界において超電導状態の量子的結合性が失われる結果、超電導特性、特に臨界電流密度の低下を引き起こすものと思われる。また、前記酸化物超電導体がa軸およびb軸配向していない多結晶状態となるのは、その下に形成された中間層2がa軸およびb軸配向していない多結晶状態であるために、酸化物超電導層3を成膜する場合に、中間層2の結晶に整合するように酸化物超電導層3が成長するためであると思われる。

【0010】ところで、前記酸化物超電導体の応用分野以外において、多結晶体の基材上にスパッタ装置により各種の配向膜を形成する技術が利用されている。例えば光学薄膜の分野、光磁気ディスクの分野、配線基板の分野、高周波導波路や高周波フィルタ、空洞共振器などの分野であるが、いずれの技術においても基材上に膜質の安定した配向性の良好な多結晶薄膜を形成することが課題となっている。即ち、多結晶薄膜の結晶配向性が良好であるならば、その上に形成される光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などの質が向上するわけであり、更に、基材上に結晶配向性の良好な光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などを直接形成できるならば、なお好ましいものである。

【0011】また、高周波数帯域で使用される磁気ヘッドのコア材として、高透磁率を有し、熱的にも安定なパーマロイ、あるいは、センダストなどの磁性薄膜が実用化されている。これらの磁性薄膜は、従来、蒸着やスパッタにより所定の基板上に形成されるが、これらの磁性薄膜の結晶方位の配向性が低いものであると、磁性薄膜の磁気異方性の制御が困難になり、膜面内では結晶粒の方位が無秩序になり、透磁率の高周波特性が損なわれる問題があった。また、膜面内での結晶軸の軸方向が無秩序であると、面内磁化にスキューやリップルと呼ばれる局所的なゆらぎが発生し、前述のように透磁率の高周波特性が損なわれることになる。

【0012】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、基材の成膜面に対して直角向きに結晶軸のc軸を配向させることができると同時に、成膜面と平行な面に沿って多結晶薄膜の結晶軸のa軸およびb軸をも揃えることができ、結晶配向性に優れた多結晶薄膜の提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、多結晶体からなるテープ状の金属基材上に形成された多数の結晶粒が、結晶粒界を介して結合されてなる部分安定化ジルコニアの多結晶薄膜であって、基材の成膜面と平行な面に沿う各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が、30度以下に形成されてなるものである。

【0014】請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、金属基材がテープ状であって、結晶粒がMgOまたはY₂O₃で安定化された安定化ジルコニアの結晶粒からなるものである。請求項3記載の発明は、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折により安定化ジルコニアの(200)ピークあるいは(400)ピークが得られ、多結晶薄膜表面に対するX線の入射角度が θ とされ、入射X線を含む鉛直面において入射X線に対して 2θ の角度の位置にX線カウンターが配置され、入射X線を含む鉛直面の基準位置からの水平角度を ϕ とした場合に、水平角度 ϕ の回転により得られる回折強さの測定結果において、 ϕ の値が90度おきに ϕ の角度で30度の範囲内で安定化ジルコニアの(311)ピークが検出されることを特徴とする。請求項4記載の発明は、請求項1～3のいずれかに記載のものにおいて、多結晶体からなる金属基材の表面に、金属基材表面の斜め方向から希ガスのイオンあるいは希ガスのイオンと酸素イオンの混合イオンを照射しながら安定化ジルコニアの構成粒子をスパッタリングにより堆積させることにより生成されたものである。

【0015】

【作用】本発明の多結晶薄膜にあっては、X線の入射方向と回折X線の計測用カウンターとのなす角度を一定値($2\theta=58.7$ 度)に保持してX線照射しつつ多結晶薄膜を回転させて得られる(311)面の回折ピークが多結晶の回転に伴って90度おきに表われる。これは、基材成膜面内における(011)ピークに相当しており、多結晶薄膜が面内配向していることを意味する。即ち、X線が照射された多結晶薄膜において、立方晶の各結晶粒の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしがそれぞれ配向している。

【0016】また、多結晶薄膜を回転させて得られる回折ピークにあっては、0～30度までは回折ピークが表われるが、45度では消失する。よって多結晶薄膜を構成する結晶粒の結晶軸は成膜面に平行な面に沿って面内配向している。

【0017】また、スパッタリングによりターゲットか

ら叩き出した構成粒子を基材の成膜面に堆積する際に、斜め方向からイオンも同時に照射するので、構成粒子が効率的に活性化される結果、基材の成膜面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性も向上する。その結果、結晶粒界が多数形成された多結晶薄膜であっても、結晶粒ごとのa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性のいずれもが良好になり、膜質の向上した多結晶薄膜が得られる。また、このような配向性の良好な多結晶薄膜を形成するには、イオンの照射角度を45度にすることが最も好ましい。よって角度調整機構を作動させてイオンの照射角度を好適な角度に調整することで、配向性の良好な多結晶薄膜が得られる。

【0018】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。図1は本発明の多結晶薄膜を基材上に形成した一実施例を示すものであり、図1においてAは板状の基材、Bは基材Aの上面に形成された多結晶薄膜を示している。

【0019】前記基材Aは、例えば板材、線材、テープ材などの種々の形状のもので、基材Aは、銀、白金、ステンレス鋼、銅などの金属材料や合金、あるいは、各種ガラスあるいは各種セラミックスなどからなるものである。

【0020】前記多結晶薄膜Bは、立方晶系の結晶構造を有する微細な結晶粒20が、多数、結晶粒界を介して接合一体化されてなり、各結晶粒20の結晶軸のc軸は基材Aの上面(成膜面)に対して直角に向けられ、各結晶粒20の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。また、各結晶粒20のc軸が基材Aの(上面)成膜面に対して直角に配向されている。そして、各結晶粒20のa軸(あるいはb軸)どうしは、それらのなす角度(図2に示す粒界傾角K)を30度以内に於て接合一体化されている。

【0021】次に前記多結晶薄膜Bを製造する装置について説明する。図3は前記多結晶薄膜Bを製造する装置の一例を示すものであり、この例の装置は、スパッタ装置にイオンビームアシスト用のイオンガンを設けた構成となっている。

【0022】本例の装置は、基材Aを水平に保持する基材ホルダ11と、この基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔をもって対向配置された板状のターゲット12と、前記基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔をもって対向され、かつ、ターゲット12と離間して配置されたイオンガン13と、前記ターゲット12の下方においてターゲット12の下面に向けて配置されたスパッタビーム照射装置14を主体として構成されている。また、図中符号15は、ターゲット12を保持したターゲットホルダを示している。

【0023】また、本実施例の装置は図示略の真空容器

10

20

30

40

50

に収納されていて、基材Aの周囲を真空雰囲気保持できるようにになっている。更に前記真空容器には、ガスボンベなどの雰囲気ガス供給源が接続されていて、真空容器の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気とすることができるようになっている。

【0024】なお、基材Aとして長尺の金属テープ（ハステロイ製あるいはステンレス製などのテープ）を用いる場合は、真空容器の内部に金属テープの送出装置と巻取装置を設け、送出装置から連続的に基材ホルダ11に基材Aを送り出し、続いて巻取装置で巻き取ることでテープ状の基材上に多結晶薄膜を連続成膜することができるように構成することが好ましい。

【0025】前記基材ホルダ11は内部に加熱ヒータを備え、基材ホルダ11の上に位置された基材Aを所用の温度に加熱できるようにになっている。また、基材ホルダ11の底部には角度調整機構Dが付設されている。この角度調整機構Dは、基材ホルダ11の底部に接合された上部支持板5と、この上部支持板5にピン結合された下部支持板6と、この下部支持板6を支持する基台7を主体として構成されている。前記上部支持板5と下部支持板6とはピン結合部分を介して互いに回動自在に構成されており、基材ホルダ11の水平角度を調整できるようになっている。なお、本実施例では基材ホルダ11の角度を調整する角度調整機構Dを設けたが、角度調整機構Dをイオンガン13に取り付けてイオンガン13の傾斜角度を調整し、イオンの照射角度を調整するようにしても良い。また、角度調整機構は本実施例の構成に限るものではなく、種々の構成のものを採用することができるのは勿論である。

【0026】前記ターゲット12は、目的とする多結晶薄膜を形成するためのものであり、目的の組成の多結晶薄膜と同一組成あるいは近似組成のものなどを用いる。ターゲット12として具体的には、 MgO あるいは Y_2O_3 で安定化したジルコニア（YSZ）などを用いるがこれに限るものではなく、形成しようとする多結晶薄膜に見合うターゲットを用いれば良い。

【0027】前記イオンガン13は、容器の内部に、蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電極を備えて構成されている。そして、前記蒸発源から発生した原子または分子の一部をイオン化し、そのイオン化した粒子を引き出し電極で発生させた電界で制御してイオンビームとして照射する装置である。粒子をイオン化するには直流放電方式、高周波励起方式、フィラメント式、クラスタイオンビーム方式などの種々のものがある。フィラメント式はタングステン製のフィラメントに通電加熱して熱電子を発生させ、高真空中で蒸発粒子と衝突させてイオン化する方法である。また、クラスタイオンビーム方式は、原料を入れたるつぼの開口部に設けられたノズルから真空中に出てくる集合分子のクラスタを熱電子で衝

撃してイオン化して放射するものである。本実施例においては、図2に示す構成の内部構造のイオンガン13を用いる。このイオンガン13は、筒状の容器16の内部に、引出電極17とフィラメント18とArガスなどの導入管19とを備えて構成され、容器16の先端からイオンをビーム状に平行に照射できるものである。

【0028】前記イオンガン13は、図1に示すようにその中心軸Sを基材Aの上面（成膜面）に対して傾斜角度 θ でもって傾斜させて対向されている。この傾斜角度 θ は40～60度の範囲が好ましいが、特に45度前後が好ましい。従ってイオンガン13は基材Aの上面に対して傾斜角 θ でもってイオンを照射できるように配置されている。なお、イオンガン13によって基材Aに照射するイオンは、 He^+ 、 Ne^+ 、 Ar^+ 、 Xe^+ 、 Kr^+ などの希ガスのイオン、あるいは、それらと酸素イオンの混合イオンなどで良い。

【0029】前記スパッタビーム照射装置14は、イオンガン13と同等の構成をなし、ターゲット12に対してイオンを照射してターゲット12の構成粒子を叩き出すことができるものである。なお、本発明装置ではターゲット13の構成粒子を叩き出すことができることが重要であるので、ターゲット12に高周波コイルなどで電圧を印可してターゲット12の構成粒子を叩き出し可能なように構成し、スパッタビーム照射装置14を省略しても良い。

【0030】次に前記構成の装置を用いて基材A上にYSZの多結晶薄膜を形成する場合について説明する。基材A上に多結晶薄膜を形成するには、YSZのターゲットを用いるとともに、角度調整機構Dを調節してイオンガン13から照射されるイオンを基材ホルダ11の上面に45度前後の角度で照射できるようにする。次に基材Aを収納している容器の内部を真空引きして減圧雰囲気とする。そして、イオンガン13とスパッタビーム照射装置14を作動させる。

【0031】スパッタビーム照射装置14からターゲット12にイオンを照射すると、ターゲット12の構成粒子が叩き出されて基材A上に飛来する。そして、基材A上に、ターゲット12から叩き出した構成粒子を堆積させると同時に、イオンガン13からArイオンと酸素イオンの混合イオンを照射する。このイオン照射する際の照射角度 θ は、45度が最も好ましく、40～60度の範囲ならば好適である。ここで θ を90度とすると、多結晶薄膜のc軸は基材Aの成膜面に対して直角に配向するものの、基材Aの成膜面上に（111）面が立つので好ましくない。また、 θ を30度とすると、多結晶薄膜はc軸配向すらしなくなる。前記のような好ましい範囲の角度でイオン照射するならば多結晶薄膜の結晶の（100）面が立つようになる。

【0032】このような照射角度でイオン照射を行ないながらスパッタリングを行なうことで、基材A上に形成

10

20

30

40

50

されるYSZの多結晶薄膜の結晶軸のa軸とb軸とを配向させることができるが、これは、堆積されている途中のスパッタ粒子が適切な角度でイオン照射されたことにより効率的に活性化された結果によるものと思われる。

【0033】図1と図2に、前記の方法でYSZの多結晶薄膜Bが堆積された基材Aを示す。なお、図1では結晶粒20が1層のみ形成された状態を示しているが、結晶粒20の多層構造でも差し支えないのは勿論である。

【0034】前記のように基材A上にYSZの多結晶薄膜Bを形成したならば、この多結晶薄膜B上に酸化物超電導層を形成する。酸化物超電導層を多結晶薄膜B上に形成するには、目的の酸化物超電導体と近似組成あるいは同一組成のターゲットを用い、酸素ガス雰囲気中などにおいてスパッタリングを行なって多結晶薄膜B上に酸化物超電導層を形成しても良いし、前記ターゲットにレーザービームを照射して構成粒子をえぐり出して蒸着するレーザー蒸着法などを実施しても良い。

【0035】前記の多結晶薄膜Bにおいては、c軸が基材Aの成膜面に対して垂直な方向に配向し、成膜面と平行な面に沿ってa軸どうしおよびb軸どうしが良好な配向性を有するので、スパッタリングやレーザー蒸着で多結晶薄膜Bの上に積層される酸化物超電導層も多結晶薄膜Bの配向性に整合するように堆積して結晶成長する。

【0036】よって前記多結晶薄膜B上に形成された酸化物超電導層は、多結晶状態の酸化物超電導層となるが、この酸化物超電導層の結晶粒の1つ1つにおいては、基材Aの厚さ方向に電気を流しにくいc軸が配向し、基材Aの長手方向にa軸どうしあるいはb軸どうしが配向している。従って得られた酸化物超電導層は結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が少ないので、基材Aの長手方向に電気を流し易く、臨界電流密度の優れたものが得られる。

【0037】（製造例）図1に示す構成の装置を使用し、この装置を収納した容器内部を真空ポンプで真空引きして 3.0×10^{-4} トールに減圧した。基材は、幅10mm、厚さ0.5mm、長さ10cmのハステロイC276テープを使用した。ターゲットはYSZ（安定化ジルコニア）製のものをを用い、スパッタ電圧1000V、スパッタ電流100mA、イオンガンのビームの照射角度を45度あるいは90度に設定し、イオンガンのアシスト電圧を300V、500V、700Vにそれぞれ設定するとともに、イオンガンの電流を15～50mAにそれぞれ設定して基材上にスパッタリングと同時にイオン照射を行なって厚さ0.3μmの膜状のYSZ層を形成した。

【0038】得られた各YSZの多結晶薄膜についてCuKα線をを用いたθ-2θ法によるX線回折試験を行なった。図5～図7は、イオンガンの入射角45度でイオンビーム電圧とイオンビーム電流を適宜変更して測定した試料の回折強さを示す図である。図5～図7に示す結

果から、YSZの(200)面あるいは(400)面のピークが認められ、YSZの多結晶薄膜の(100)面が基材表面と平行な面に沿って配向しているものと推定することができ、YSZの多結晶薄膜がそのC軸を基材上面に垂直に配向させて形成されていることが判明した。なお、図5～図7に示された各ピークの大きさの比較から、ビーム電流が多く、ビーム電圧が小さい方が、即ち、イオンを低い速度で大量に照射した方が多結晶薄膜のc軸配向性を向上できることが判明した。

【0039】図8～図10は、イオンガンの入射角度90度でイオンビーム電圧とイオンビーム電流を適宜変更して測定した試料の回折強さを示す図である。図8～図10に示す結果から、イオンガンの入射角度を90度設定してもc軸配向性に関しては十分な配向性が認められた。

【0040】次に、前記のようにc軸配向された試料において、YSZ多結晶薄膜のa軸あるいはb軸が配向しているか否かを測定した。その測定のためには、図11に示すように、基材A上に形成されたYSZの多結晶薄膜にX線を角度θで照射するとともに、入射X線を含む鉛直面において、入射X線に対して2θ(58.7度)の角度の位置にX線カウンタ25を設置し、入射X線を含む鉛直面に対する水平角度φの値を適宜変更して、即ち、基材Aを図11において矢印に示すように回転角φだけ回転させることにより得られる回折強さを測定することにより多結晶薄膜Bのa軸どうしまたはb軸どうしの配向性を計測した。その結果を図11と図12に示す。

【0041】図12に示すようにイオンビームの入射角度を45度に設定して製造した試料の場合、回折ピークが表われず、φを90度と0度とした場合、即ち、回転角φに対して90度おきにYSZの(311)面のピークが現われている。これは、基板面内におけるYSZの(011)ピークに相当しており、YSZ多結晶薄膜のa軸どうしまたはb軸どうしが配向していることが明らかになった。これに対し、図13に示すように、イオンビーム入射角度を90度に設定して製造した試料の場合、特別なピークが見られず、a軸とb軸の方向は無秩序になっていることが判明した。

【0042】以上の結果から前記装置によって製造された試料の多結晶薄膜は、c軸配向は勿論、a軸どうし、および、b軸どうしも配向していることが明らかになった。よって本発明装置を実施することにより、配向性に優れたYSZなどの多結晶薄膜を製造できることが明らかになった。

【0043】一方、図14は、図12で用いたYSZ多結晶薄膜の試料を用い、この試料の多結晶層の各結晶粒における結晶配向性を試験した結果を示す。この試験では、図11を基に先に説明した方法でX線回折を行なう場合、φの角度を-10度～45度まで5度刻みの値に

設定した際の回折ピークを測定したものである。図14に示す結果から、得られたYSZの多結晶薄膜の回折ピークは、粒界傾角30度以内では表われるが、45度では消失していることが明らかである。従って、得られた多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角は、30度以内に収まっていることが判明し、良好な配向性を有することが明らかになった。

【0044】図15は、多結晶薄膜製造装置の他の例を示すものである。この例の装置において図3に記載した装置と同等の構成部分には同一符号を付してそれらの説明を省略する。この例の装置において図3に示す装置と異っているのは、ターゲット12を3個設け、スパッタビーム照射装置14を3個設け、基材Aとターゲット12に高周波電源30を接続した点である。

【0045】この例の装置では、3個のターゲット12、12、12から、それぞれ別種の粒子を叩き出して基材A上に堆積させて複合膜を形成することができるので、より複雑な組成の多結晶膜でも製造できる特徴がある。また、高周波電源30を作動させてターゲット12からスパッタすることもできる。この例の装置を用いて前記方法を実施する場合も図3に示す装置の場合と同様に配向性に優れた多結晶薄膜を得ることができる。

【0046】ところで、図3または図15に示す構成の装置を用いて前記方法を実施すれば、配向性の良好な光学薄膜、配向性の良好な光磁気ディスクの磁性薄膜、配向性の良好な集積回路用微細配線用薄膜、高周波導波路や高周波フィルタおよび空洞共振器などに用いられる誘電体薄膜のいずれでも形成することができる。即ち、結晶配向性の良好な多結晶薄膜B上に、これらの薄膜をスパッタリング、レーザ蒸着、真空蒸着、CVD（化学蒸着）などの成膜法で形成するならば、多結晶薄膜Bと良好な整合性でこれらの薄膜が堆積または成長するので、配向性が良好になる。また、図3または図15に示す構成の装置を用い、ターゲットに適切なものを用いて前記方法を実施すれば、基材上に前記磁性薄膜などの各種の多結晶薄膜を直接形成することもできる。

【0047】これらの薄膜を本発明装置で製造することで、配向性の良好な高品質の薄膜が得られるので、光学薄膜においては光学特性に優れ、磁性薄膜においては磁気特性に優れ、配線用薄膜においてはマイグレーションの生じない、誘電体薄膜においては誘電特性の良好な薄膜が得られる。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明の多結晶薄膜は、多結晶体からなる金属基材上に形成された安定化ジルコニアの多結晶薄膜であって、結晶粒の粒界傾角が30度以内であるので、結晶配向性に優れ、良質なものである。特に、多結晶体からなる金属基材上に形成された安定化ジルコニアの多結晶薄膜であって、結晶粒の粒界傾角が30度以内のものは、従来得られておらず、本願

発明に係る多結晶薄膜は従来にない優れた結晶配向性を有する多結晶薄膜である。また、金属基材がテープ状であって、結晶粒が、MgOまたはY₂O₃で安定化された安定化ジルコニアであっても、同様に結晶配向性に優れ、良質なものであり、従来の多結晶体のテープ状基材上では従来得られていない優れた結晶配向性の多結晶薄膜である。次に、 θ -2 θ 法によるX線回折により安定化ジルコニアの(200)ピークあるいは(400)ピークが得られ、多結晶薄膜表面に対するX線の入射角度が θ とされ、入射X線を含む鉛直面において入射X線に対して2 θ の角度の位置にX線カウンタが配置され、入射X線を含む鉛直面の基準位置からの水平角度を ϕ とした場合に、水平角度 ϕ の回転により得られる回折強さの測定結果において、 ϕ の値が90度おきに安定化ジルコニアの(311)ピークが検出されるとともに、前記(311)ピークが検出される範囲が ϕ の角度で30度の範囲内にあるもので、多結晶体の金属基材上に形成された多結晶薄膜は従来存在しなかったので、本願発明により従来得られなかった優れた結晶配向性のもの、即ち、基材の成膜面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性も向上させたものが提供される。また、同様に、前記の構造で、テープ状の金属基材上に形成されたものも従来存在しなかったので、本願発明によりテープ状の金属基材上において従来得られなかった優れた結晶配向性のものが提供される。

【0049】更に、前記のいずれかの構造を有し、多結晶体からなる金属基材の表面に、金属基材表面の斜め方向から希ガスのイオンあるいは希ガスのイオンと酸素イオンの混合イオンを照射しながら安定化ジルコニアの構成粒子をスパッタリングにより堆積させることにより生成されたものであるならば、基材の表面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性も向上させることができ、結晶粒界が多数形成された多結晶薄膜であつても、結晶粒ごとのa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性のいずれもが良好になっている多結晶薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の多結晶薄膜の一実施例を示す構成図である。

【図2】図2は図1に示す多結晶薄膜の結晶粒を示す拡大平面図である。

【図3】図3は図1に示す多結晶薄膜を製造する装置の一例を示す構成図である。

【図4】図4は図3に示す装置のイオンガンの一例を示す断面図である。

【図5】図5はビーム電圧300Vで製造した本発明試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図6】図6はビーム電圧500Vで製造した本発明試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図7】図7はビーム電圧700Vで製造した本発明試

料のX線回折結果を示すグラフである。

【図8】図8はビーム電圧300Vで製造した比較例試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図9】図9はビーム電圧500Vで製造した比較例試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図10】図10はビーム電圧700Vで製造した比較例試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図11】図11はa軸およびb軸配向性を調べるために行なった試験装置を説明するための構成図である。

【図12】図12は本発明装置により製造された多結晶薄膜の(311)面の回折ピークを示すグラフである。

【図13】図13は比較例における多結晶薄膜の(31

1)面の回折ピークを示すグラフである。

【図14】図14は本発明例の多結晶薄膜の回転角度5度毎の回折ピークを示すグラフである。

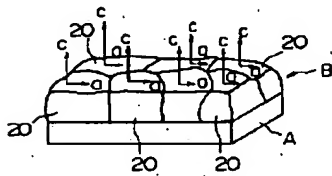
【図15】図15は本発明装置の他の実施例を示す構成図である。

【図16】図16は従来の装置で製造された多結晶薄膜を示す構成図である。

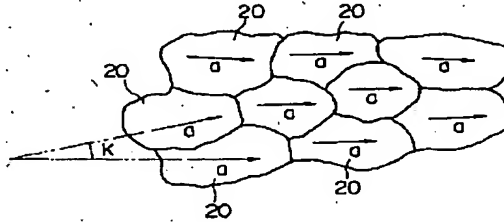
【符号の説明】

A・・・基材、B・・・多結晶薄膜構、 θ ・・・傾斜角
度、 ϕ ・・・回転角、11・・・基材ホルダ、12・・・ターゲット、13・・・イオンガン、

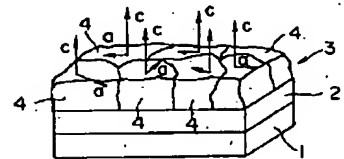
【図1】



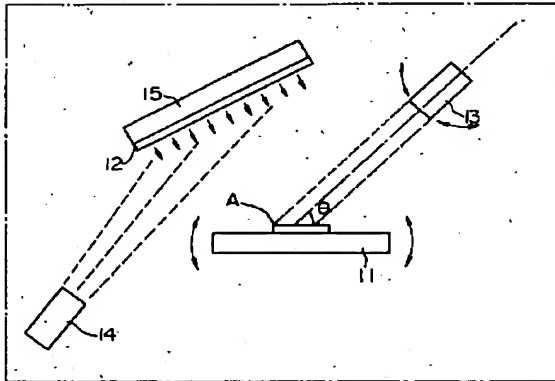
【図2】



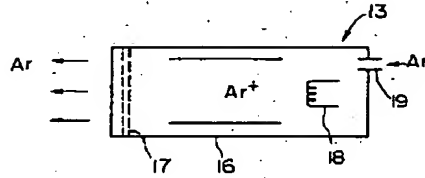
【図16】



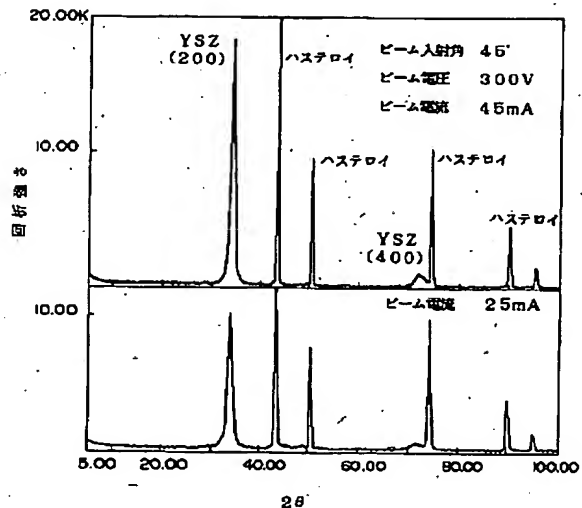
【図3】



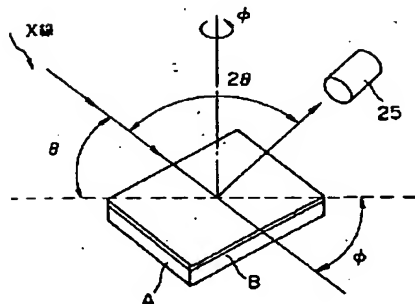
【図4】



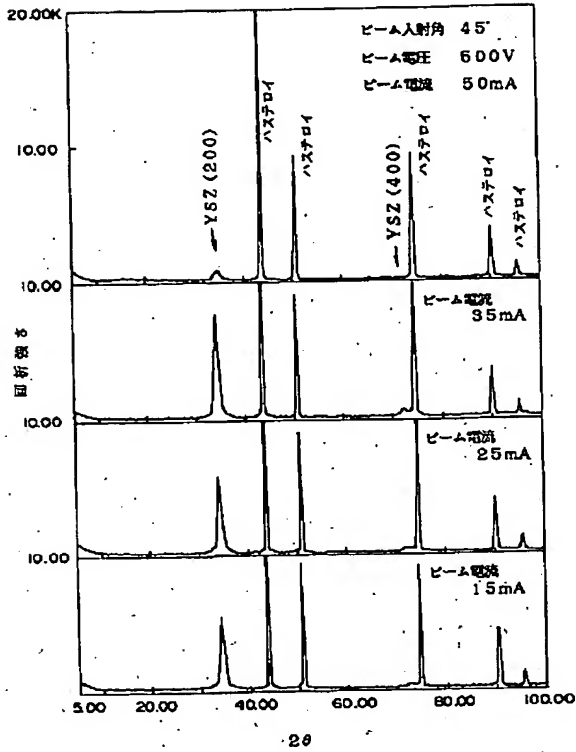
【図5】



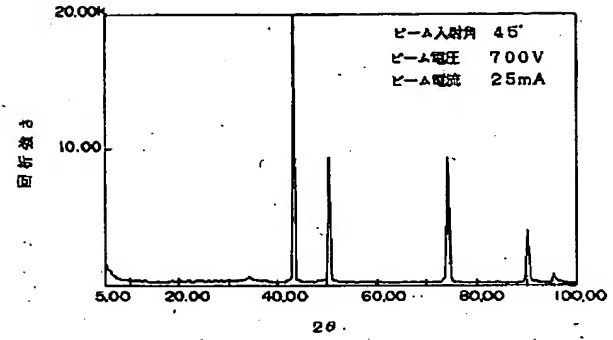
【図11】



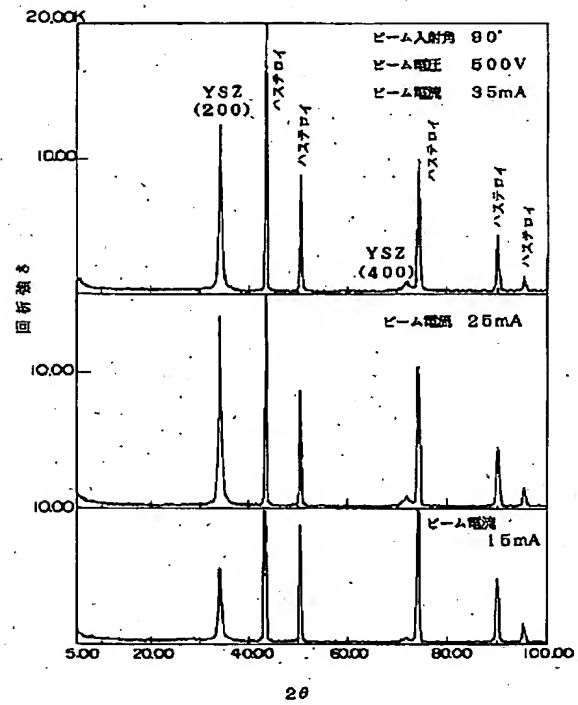
【図6】



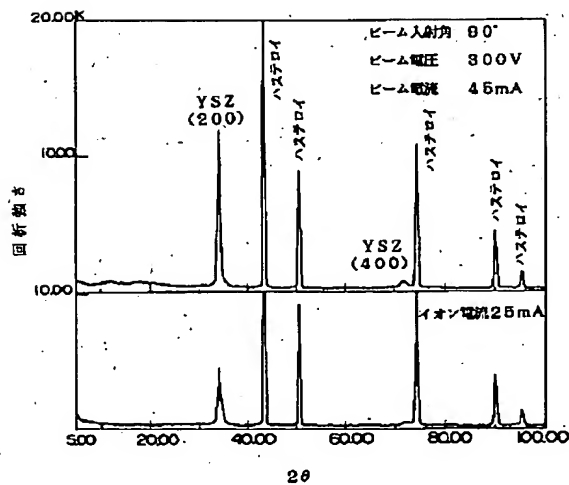
【図7】



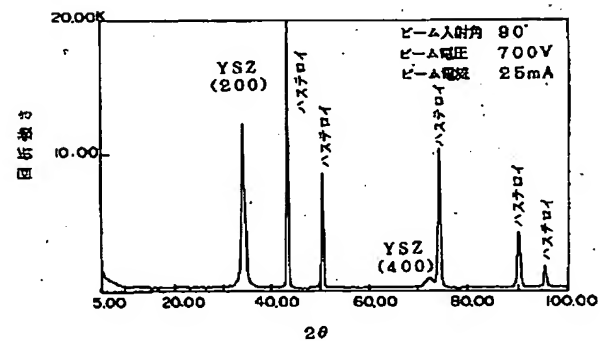
【図9】



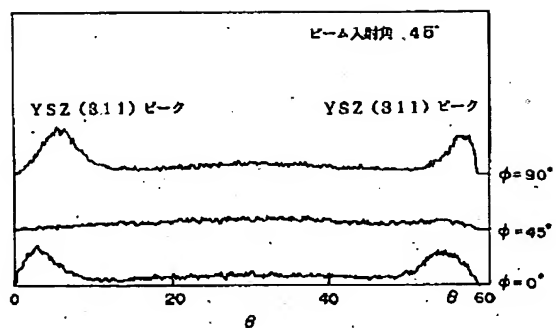
【図8】



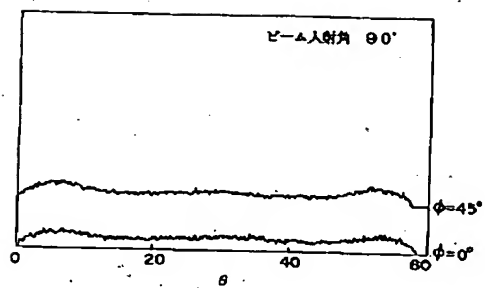
【図10】



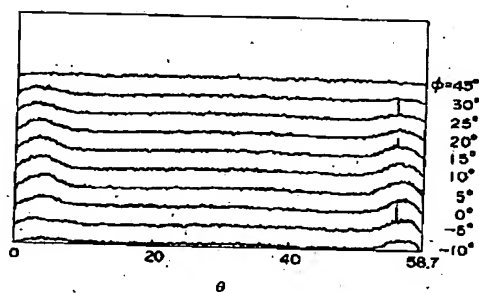
【図12】



【図13】



【図14】



【図15】

